

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
5 avril 2001 (05.04.2001)

PCT

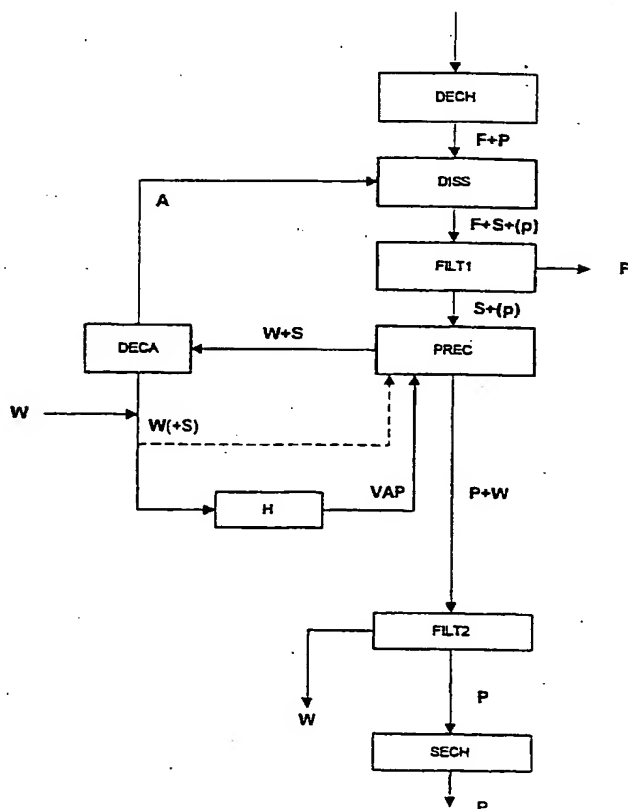
(10) Numéro de publication internationale
WO 01/23463 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷: C08J 11/08 (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE).
- (21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP00/09150 (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): VANDEN- HENDE, Bernard [BE/BE]; Espweg 97, B-2811 Leest (BE). YERNAUX, Jean-Marie [BE/BE]; Avenue des Tourterelles 9, B-1330 Rixensart (BE).
- (22) Date de dépôt international: 18 septembre 2000 (18.09.2000) (74) Mandataires: VANDE GUCHT, Anne etc.; Solvay (Société Anonyme), Dépt. de la propriété intellectuelle, Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).
- (25) Langue de dépôt: français (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, FR
- (30) Données relatives à la priorité: 99/12036 24 septembre 1999 (24.09.1999) FR

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR RECYCLING VINYL POLYMER-BASED ARTICLES

(54) Titre: PROCEDE DE RECYCLAGE D'ARTICLES A BASE DE POLYMERES VINyliQUES



(57) Abstract: The invention concerns a method for recycling an article based on at least a vinyl chloride or vinylidene chloride polymer, which consists in: a) shredding the articles into fragments having an average dimension of 1 cm to 50 cm in case it should exceed said dimensions; b) contacting the article fragments with an azeotropic or quasi-azeotropic mixture of water and a solvent capable of dissolving the polymer, at a temperature not less than 120 °C; c) precipitating the polymer dissolved in the solvent by expansion and by injecting water vapour into the resulting solution, thereby further causing the solvent-water azeotrope to be entrained and leaving a mixture essentially consisting of water and solid polymer particles; d) collecting the polymer particles.

(57) Abrégé: Procédé de recyclage d'un article à base d'au moins un polymère du chlorure de vinyle ou du chlorure de vinylidène, selon lequel: a) l'article est déchiqueté en fragments d'une dimension moyenne de 1 cm à 50 cm au cas où il excéderait ces dimensions; b) les fragments d'article sont mis en contact avec un mélange azéotrope ou quasi-azéotrope d'eau et d'un solvant capable de dissoudre le polymère, à une température d'au moins 120 °C; c) on provoque la précipitation du polymère dissous dans le solvant par détente et par injection de vapeur d'eau dans la solution ainsi obtenue, ce qui provoque en outre l'entraînement de l'azéotrope solvant-eau et laisse ainsi subsister un mélange essentiellement constitué d'eau et de particules solides de polymères; d) on recueille les particules de polymères.

WO 01/23463 A1



DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Procédé de recyclage d'articles à base de polymères vinyliques

La présente invention concerne un procédé pour le recyclage d'articles à base de polymères vinyliques tels que les polymères du chlorure de vinyle et du chlorure de vinylidène.

5 Ces polymères sont abondamment utilisés pour la fabrication d'articles variés, souples ou rigides, tels que par exemple des bâches, des tissus enduits et autres éléments pour l'habillage intérieur de véhicules, des tuyaux, des châssis de fenêtres ou des câbles électriques à isolation polymérique.

10 Un broyage poussé de ces articles conduirait le plus souvent à un mélange de fines particules de composition hétérogène, dont la purification et la réutilisation seraient difficiles. En outre, dans le cas d'articles renforcés par des fibres (par exemple de polyester), les fibres forment souvent une sorte d'ouate qui complique fortement la réutilisation des broyats.

15 Différents procédés basés sur une dissolution au moyen de solvants organiques ont déjà été proposés ; toutefois, ils posent souvent des problèmes de sécurité et de pollution. En outre, ils ne permettent pas toujours de recueillir des matières plastiques d'une pureté suffisante pour en permettre une réutilisation économiquement intéressante. Un autre inconvénient de ces méthodes est qu'elles provoquent généralement une extraction des additifs (p.ex. des plastifiants) contenus dans les polymères vinyliques, ce qui s'oppose à une réutilisation directe de ceux-ci. Enfin, ces procédés connus conduisent à l'obtention de très fines
20 particules de polymère (de l'ordre du micron), qui sont difficiles à filtrer et à remettre en œuvre.

Dès lors, la présente invention vise à fournir un procédé de recyclage qui soit simple, économique, sûr, peu polluant, et qui permette de recueillir des matières
25 plastiques d'une pureté élevée et de morphologie avantageuse, en évitant substantiellement d'en extraire les éventuels additifs.

Plus précisément, la présente invention concerne un Procédé de recyclage d'un article à base d'au moins un polymère du chlorure de vinyle ou du chlorure de vinylidène, selon lequel :

- 30 (a) l'article est déchiqueté en fragments d'une dimension moyenne de 1 cm à 50 cm au cas où il excéderait ces dimensions ;
(b) les fragments d'article sont mis en contact avec un mélange azéotropique ou quasi-azéotropique d'eau et d'un solvant capable de dissoudre le polymère, à

une température d'au moins 120°C ;

- (c) on provoque la précipitation du polymère dissous dans le solvant par détente et par injection de vapeur d'eau dans la solution ainsi obtenue, ce qui provoque en outre l'entraînement de l'azéotrope solvant-eau et laisse ainsi subsister un mélange essentiellement constitué d'eau et de particules solides de polymère;
- (d) on recueille les particules de polymère.

Les articles en question peuvent être de toute nature, pour autant qu'ils soient essentiellement constitués d'un ou plusieurs polymères du chlorure de vinyle ou du chlorure de vinylidène ("polymères du VC"). Par polymère du VC, on entend désigner tout homo- ou copolymère contenant au moins 50 % en poids de chlorure de vinyle et/ou de chlorure de vinylidène. On utilise généralement du polychlorure de vinyle (PVC) ou du polychlorure de vinylidène (PVDC), c'est-à-dire un homopolymère. Outre un ou plusieurs polymères du VC, les articles peuvent également comprendre un ou plusieurs additifs usuels tels que par exemple plastifiants, stabilisants, antioxydants, agents ignifugeants, pigments, matières de charge, etc., y compris des fibres de renforcement, par exemple des fibres de verre ou d'une matière plastique appropriée telle qu'un polyester.

Les articles peuvent se présenter sous une forme quelconque, par exemple sous la forme de tuyaux souples ou rigides, de récipients, de feuilles pour le revêtement des sols, de bâches, de châssis de fenêtres, de gaines d'isolation de câbles électriques, etc. Ils peuvent avoir été fabriqués par toute technique connue : extrusion, enduction, injection, etc.

Les articles ne doivent pas forcément se présenter sous la forme d'objets présentant une forme bien définie ; le procédé s'applique également à des articles à l'état liquide ou pâteux, notamment à des boues recueillies lors du nettoyage d'installations utilisées pour la fabrication d'articles à partir de plastisols vinyliques. Outre un ou plusieurs polymères du chlorure de vinyle, ces articles à l'état liquide ou pâteux peuvent également comprendre un ou plusieurs solvants, par exemple du white-spirit.

Les éventuelles fibres de renforcement peuvent être de toute nature, naturelles ou synthétiques ; on peut notamment utiliser des fibres de verre, de cellulose ou de matière plastique. Il s'agit souvent de fibres de matière plastique, et en particulier de fibres de polyester. Le polyéthylène-téréphtalate (PET) donne de bons résultats, notamment, pour le renforcement de feuilles utilisées comme bâches. Le diamètre des fibres est habituellement de l'ordre de 10 à 100 µm. Dans

les feuilles renforcées, il s'agit souvent de fibres longues, dont la longueur peut atteindre plusieurs mètres. Il peut toutefois également s'agir de fibres plus courtes, de quelques millimètres à quelques centimètres de longueur, formant éventuellement un tissu, un non-tissé ou un feutre. A titre illustratif, les fibres
5 peuvent représenter de 1 à 40 % du poids d'une feuille renforcée.

La première étape (a) du procédé selon l'invention consiste, si nécessaire, à déchiqueter les articles de manière à les réduire en fragments de taille réduite, aisés à manipuler. La dimension moyenne de ces fragments est de préférence d'au moins 2 cm. Par ailleurs, elle est avantageusement d'au plus 30 cm. Ce
10 déchiquetage peut se faire au moyen de tout dispositif approprié, par exemple au moyen de broyeurs à couteaux rotatifs ou à cisailles. Il est clair que si l'article se présente déjà sous la forme de fragments de dimensions appropriées, l'étape de déchiquetage est superflue. Dans certains cas, il peut être utile de soumettre les fragments d'articles ainsi obtenus à une étape intermédiaire de séparation,
15 permettant d'éliminer par des techniques classiques telles que la flottation ou la séparation électrostatique d'éventuels constituants autres que des polymères du chlorure de vinyle ou du chlorure de vinylidène.

Les fragments d'articles ainsi obtenus sont ensuite soumis à l'action d'un solvant présentant plusieurs caractéristiques spécifiques. Cette opération peut
20 s'effectuer dans tout dispositif approprié, compte tenu notamment des exigences de sécurité et d'environnement, par exemple dans un réacteur fermé présentant une résistance chimique suffisante. Le milieu réactionnel est de préférence agité. En vue d'éviter que les éventuelles fibres ne s'accrochent sur les moyens d'agitation et ne perturbent leur fonctionnement, une variante avantageuse consiste à effectuer la
25 dissolution dans un récipient dans lequel est disposé un tambour rotatif perforé, tournant à une vitesse modérée (de préférence à moins de 100 tr/min). L'axe du tambour est de préférence approximativement horizontal. Dans le cas où l'article est renforcé par des fibres, un avantage supplémentaire d'un tel dispositif est qu'après avoir extrait la majorité du solvant de ce récipient, on peut mettre le
30 tambour en rotation à vitesse élevée, de façon à "essorer" les fibres qu'il contient. Le(s) récipient(s) dans le(s)quel(s) s'effectuent la dissolution et la précipitation sera (seront) qualifié(s) de réacteur(s) ci-après.

Le solvant utilisé est une substance - ou un mélange de substances - capable de dissoudre le ou les polymères du chlorure de vinyle ou du chlorure de
35 vinylidène que comprend l'article traité. Dans le cas où l'article est renforcé par des fibres, le solvant ne doit cependant pas provoquer la dissolution des fibres de

renforcement. De manière surprenante, on a constaté qu'il n'est pas indispensable de limiter la teneur du solvant en eau à des valeurs très faibles, à condition d'utiliser une température de dissolution suffisante. Il n'est donc pas nécessaire de soumettre les articles à traiter à un séchage poussé, ni de prévoir des étapes visant à réduire fortement la teneur en eau du solvant. Par exemple, si l'on utilise comme solvant la méthyl-éthyl-cétone (MEK), une température de 105° correspond à un azéotrope MEK-eau contenant 15 % d'eau, ce qui constitue une teneur élevée. La disparition de ces contraintes est extrêmement avantageuse sur le plan industriel et économique, étant donné que le séchage des articles peut consommer une énergie considérable et que la séparation de l'eau contenue dans le solvant (par ex. dans de la méthyl-éthyl-cétone (MEK)) est une opération complexe qui nécessite au moins un réacteur supplémentaire, voire une colonne de distillation.

Il est nécessaire, dans le contexte du procédé selon l'invention, que le solvant utilisé soit miscible avec l'eau, et forme avec l'eau un azéotrope. Le solvant est avantageusement choisi parmi la méthyl-éthyl-cétone (MEK), la méthyl-isobutyl-cétone et le tétrahydrofurane. On préfère utiliser la MEK, qui forme avec l'eau un azéotrope comprenant (sous pression atmosphérique) 11 % d'eau et 89 % de MEK (en poids).

Le fait d'utiliser pour la dissolution un mélange azéotropique ou quasi-azéotropique d'eau et de solvant constitue, comme on le verra ci-dessous, une simplification considérable, dans la mesure où un tel mélange peut aisément être récupéré à la fin du procédé (par exemple par une simple décantation), et peut ainsi être réutilisé directement. Par "mélange azéotropique ou quasi-azéotropique", on entend indiquer que la composition du mélange n'est pas forcément précisément égale à la composition de l'azéotrope, mais qu'un léger écart (p.ex. de moins de 5 %) est admis, de manière notamment à tenir compte des variations de la composition azéotropique en fonction de la pression. En effet, comme cela sera exposé ci-dessous, les dernières étapes du procédé s'effectuent à une pression inférieure à celle régnant lors de la dissolution ; ceci implique que la teneur en eau du mélange (azéotropique) eau-solvant recueilli en fin de procédé est quelque peu inférieure à la teneur en eau de l'azéotrope eau-solvant à la pression de dissolution.

La dissolution (étape b) s'effectue sous une pression déterminée par la température. En général, cette pression est d'au moins 4 bars. Avantageusement, la pression n'excède pas 10 bars.

Il est en outre avantageux de travailler sous atmosphère inerte, par exemple sous azote, pour éviter tout risque d'explosion et de dégradation du solvant.

La quantité de solvant à utiliser doit être choisie de façon à éviter que l'augmentation de viscosité provoquée par la dissolution du polymère ne perturbe le bon déroulement du procédé (filtration, ...). On préfère que, lors de l'étape de dissolution (b), la quantité d'article n'excède pas 200 g par litre de solvant, et en particulier 100 g/l.

Dans la perspective d'une nouvelle mise en œuvre du polymère du VC ainsi recueilli, une variante avantageuse du procédé selon l'invention consiste à incorporer au solvant, avant ou pendant l'étape de dissolution du polymère, un ou plusieurs additifs (stabilisants, plastifiants, etc.), dont les natures et les quantités soient adaptées aux propriétés que l'on souhaite conférer au polymère recyclé. Il est souhaitable, dans ce cas, que le ou les additifs ainsi incorporés soient solubles dans le solvant utilisé. D'éventuels additifs insolubles peuvent cependant être dispersés finement dans le solvant.

A l'issue de l'étape de dissolution (b), on dispose d'un mélange comprenant d'une part une phase liquide constituée du solvant dans lequel est dissous le polymère, et d'autre part les éventuels constituants non-dissous, par exemple des fibres de renforcement. La séparation de tels constituants peut par exemple se faire par filtration au moyen d'un tissu ou tamis dont les ouvertures présentent des dimensions de l'ordre de 0,1 à 10 mm. Cette séparation doit s'effectuer à une température suffisamment élevée pour éviter toute précipitation prématurée du polymère ; à cette fin, la température du mélange est avantageusement maintenue à au moins 75°C lors de cette séparation.

Dans les cas où l'article est renforcé par des fibres, on constate que les fibres ainsi récupérées sont d'une grande pureté. Afin d'accroître cette pureté, les fibres peuvent éventuellement être soumises à une étape ultérieure de centrifugation et/ou de lavage, par exemple au moyen du même solvant, en vue d'éliminer d'éventuelles traces résiduelles de polymère. Le solvant qui aurait été utilisé pour ce lavage peut avantageusement être mélangé au solvant frais utilisé pour l'étape de dissolution ; le fait qu'il contienne des traces de polymère dissous n'est pas préjudiciable à l'efficacité de la dissolution. Les fibres peuvent être réutilisées directement pour la fabrication d'articles renforcés à base de matière plastique.

Outre d'éventuelles fibres, cette éventuelle étape de séparation permet également de recueillir d'éventuels "accessoires" tels qu'œilletons métalliques, étiquettes, etc. incorporés dans l'article et qui n'en auraient pas été enlevés avant qu'il ne soit soumis au procédé selon l'invention. De même, on peut ainsi éliminer d'éventuels morceaux de conducteurs métalliques qui seraient restés dans des

gaines de câbles électriques. Si nécessaire, le solvant contenant le polymère dissous peut être filtré plus finement en vue d'en éliminer d'éventuelles poussières ou autres particules insolubles, par exemple en utilisant un tissu ou tamis dont les ouvertures présentent des dimensions inférieures à 200 μm , de préférence inférieures à 20 μm . Comme indiqué ci-dessus, cette séparation doit également s'effectuer à une température suffisamment élevée pour éviter toute précipitation prématurée du polymère.

Dès lors, la présente invention concerne en particulier un procédé tel que décrit ci-dessus, dans lequel, avant de provoquer la précipitation du polymère dissous, on élimine les éventuels constituants non-dissous, à une température suffisante pour éviter la précipitation du polymère.

Après avoir éventuellement séparés les constituants solides, on provoque la précipitation du polymère dissous (étape c) en réduisant la pression, ce qui provoque généralement une diminution de la température. La détente s'effectue jusqu'à une pression à laquelle correspond une température suffisamment faible pour que le polymère commence à précipiter, de préférence jusqu'à la pression atmosphérique. De plus, on injecte, dans le solvant contenant le polymère dissous, de la vapeur d'eau, en une quantité suffisante pour provoquer la précipitation complète du polymère dissous. On ajoute de préférence un large excès d'eau (vapeur ou liquide) par rapport à la composition azéotropique. Par exemple, dans le cas de la MEK, on ajoute généralement de 1 à 3 kg d'eau par kg de MEK. La détente et l'injection de vapeur d'eau provoquent la précipitation du polymère du VC sous forme de particules solides (encore substantiellement exemptes d'additifs à ce stade-ci), dont les dimensions moyennes sont de l'ordre du micron.

L'injection de vapeur d'eau a également pour effet de provoquer l'évaporation et l'entraînement de l'azéotrope eau-solvant, sous forme gazeuse, hors du réacteur contenant la solution. Cet azéotrope peut ensuite être recueilli et condensé. Le mélange qui subsiste (qui n'a pas été évaporé) est essentiellement constitué d'eau et de particules solides de polymère. Tant que la solution contient encore du solvant, la température de la phase gazeuse surmontant la solution reste approximativement égale à la température d'ébullition de l'azéotrope sous la pression utilisée (à titre d'exemple, la température d'évaporation de l'azéotrope MEK-eau est d'environ 73,5 °C sous pression atmosphérique).

Avantageusement, la précipitation du polymère (étape c) est réalisée par l'injection conjointe de vapeur d'eau et d'eau liquide, ce qui accélère la précipitation du polymère. Il n'est pas nuisible que cette eau contienne

éventuellement une faible concentration de solvant ; ceci est intéressant dans la mesure où, comme exposé ci-dessous, une étape ultérieure du procédé fournit précisément une eau légèrement chargée en solvant, que l'on peut ainsi réutiliser sans épuration particulière.

- 5 Dès que la concentration de solvant dans la solution devient suffisamment faible, les additifs dissous dans la solution se déposent sur les particules de polymère, ce qui, de manière très avantageuse, favorise leur agglomération en grains (agglomérats) de l'ordre de 500 μm , qu'il sera très aisé de filtrer, de manipuler et de remettre en œuvre par la suite (contrairement à des particules de
- 10 l'ordre du micron). De manière surprenante, on a constaté que ces grains (agglomérats) de polymère présentent une morphologie extrêmement satisfaisante, et en particulier une granulométrie très peu dispersée.

- Lorsque la quasi-totalité du solvant a été entraînée, la température de la phase gazeuse – tout comme celle de la phase liquide – se rapproche de la
- 15 température d'ébullition de l'eau (sous la pression utilisée lors de la précipitation), ce qui constitue un moyen aisé de détecter l'élimination quasi-complète du solvant.

- Une fois que la solution est substantiellement exempte de solvant, il est toutefois avantageux de maintenir une température élevée (par exemple en poursuivant l'injection de vapeur) pendant encore au moins 5 minutes, et de
- 20 préférence pendant au moins 10 minutes, ce qui, de manière surprenante, a une influence très favorable sur les propriétés et la morphologie des particules (agglomérées) de polymère (dureté, granulométrie, densité apparente, porosité, ...).

- Un avantage très important de l'élimination du solvant au moyen de vapeur
- 25 d'eau est que la majorité des éventuels additifs présents dans le polymère traité ne sont pas entraînés avec le solvant, et se redéposent sur les particules de polymère. Par conséquent, les particules de polymère recueillies à l'issue du procédé contiennent encore une fraction importante des additifs que contenait initialement le polymère (du moins ceux de ces additifs qui sont solubles dans le solvant ; ceci
- 30 ne concerne généralement pas les éventuelles matières de charge, par exemple). Cette situation est particulièrement avantageuse étant donné que ces additifs sont souvent d'un coût élevé, et qu'en outre lesdites particules peuvent ainsi être réutilisées directement dans un procédé de fabrication d'articles à base de ce polymère. Cette réutilisation est facilitée par le fait que les particules ainsi
- 35 récupérées sont prégélifiées, ce qui simplifie la mise en œuvre par comparaison avec la mise en œuvre d'un mélange hétérogène de granules de polymère et

d'additifs ajoutés séparément. Les procédés connus de recyclage par dissolution-précipitation ne présentent pas cet avantage, vu qu'ils provoquent l'extraction de la majorité des additifs du polymère.

Un avantage complémentaire de l'injection de vapeur d'eau est qu'elle rend
5 généralement superflu un chauffage extérieur du réacteur où se déroule le procédé. Cet avantage est très important sur le plan industriel : en effet, un chauffage extérieur (par l'intermédiaire de la paroi du réacteur) provoquerait des incrustations de polymère sur la paroi dudit réacteur (croûtage), nécessitant son nettoyage fréquent. Au contraire, dans le procédé de l'invention, l'injection de vapeur permet
10 à la paroi de se trouver à une température plus faible, ce qui réduit fortement les risques de croûtage.

Un autre avantage du procédé de l'invention est que les éventuels émulsifiants que contenait le polymère traité passent en solution dans l'eau, et que
15 les particules de polymère recueillies à l'issue du recyclage sont dès lors substantiellement exemptes d'émulsifiants, ce qui en facilite la mise en œuvre ; en particulier, on évite des dépôts sur les installations de mise en œuvre, ainsi que le formation de bulles à la surface des nouveaux produits ainsi obtenus.

Les particules (agglomérées) de polymère peuvent alors être aisément recueillies (étape d), par exemple par filtration du mélange eau-particules, et
20 éventuellement séchées avant d'être stockées ou réutilisées. L'eau résiduelle est avantageusement épurée afin d'en éliminer les constituants dissous tels qu'émulsifiants ou autres.

Etant donné le coût du solvant et les inconvénients que son rejet dans l'environnement pourrait présenter, il est souhaitable de recycler la fraction liquide
25 solvant/eau (plus riche en eau que l'azéotrope) recueillie à l'issue de l'étape de précipitation. Un avantage important du procédé de l'invention est qu'il est possible de la recycler de manière très simple et de la réutiliser totalement. En effet, une simple décantation permet de séparer la fraction liquide recueillie en :

- d'une part une fraction (supérieure) de composition (quasi-)azéotropique, c'est-à-dire majoritaire en solvant, contenant environ 10 % d'eau (la teneur exacte en
30 eau dépend de la température et de la pression), qui peut être réutilisée dans l'étape de dissolution ;
- d'autre part une fraction (inférieure) majoritaire en eau (contenant p.ex. de l'ordre de 80 % d'eau), qui peut être réutilisée sous forme d'eau liquide et/ou de
35 vapeur (après réchauffage) dans l'étape de précipitation (de manière surprenante et avantageuse, la présence d'une faible proportion de solvant n'est

pas nuisible).

Malgré ces recyclages d'eau, un apport complémentaire d'eau est généralement nécessaire.

Le procédé selon l'invention peut être effectué de manière continue ou
5 discontinue (batch), cette dernière variante étant préférée.

Un avantage important dudit procédé est qu'il peut fonctionner en boucle fermée, sans générer de rejets polluants, étant donné qu'aussi bien le solvant que l'éventuel agent de séparation du mélange solvant-eau peuvent être recyclés et réutilisés dans le procédé.

10 DESCRIPTION DE LA FIGURE

La figure annexée illustre schématiquement, de façon non limitative, le déroulement d'une variante particulière du procédé selon l'invention, appliquée au recyclage de déchets de câbles électriques isolés par une gaine de PVC plastifié.

Les symboles utilisés ont les significations suivantes :

- 15 P : polymère solide S : solvant
(p) : polymère dissous W : eau
A : azéotrope solvant/eau F : éventuels constituants insolubles
VAP : vapeur d'eau (pouvant contenir une proportion minoritaire de solvant).

- Les déchets sont tout d'abord déchiquetés (DECH) (étape a), puis le
20 polymère qu'ils comprennent est dissous (DISS) (étape b) sous l'effet du mélange azéotropique solvant/eau (A), dans lequel peuvent éventuellement avoir été dissous certains additifs que l'on souhaite incorporer au polymère. Le mélange ainsi obtenu est alors filtré (FILT1), ce qui permet de séparer les éventuels constituants insolubles (F) (résidus métalliques, etc.) d'une solution du polymère
25 dans le solvant (S+(p)). On provoque alors la précipitation du polymère (PREC) (étape c) en injectant dans cette solution de la vapeur d'eau (VAP) et éventuellement de l'eau liquide ("W(+S)") (pouvant contenir une faible proportion de solvant), ce qui provoque également l'élimination de l'azéotrope solvant-eau par entraînement. Les particules solides de polymère P
30 (agglomérats) sont séparées par filtration (FILT2) (étape d) de l'eau W, que l'on épure avantageusement avant de la rejeter ou de la réutiliser, puis les particules sont séchées (SECH). La fraction W+S recueillie lors de la séparation, qui est plus riche en eau que l'azéotrope, est condensée (étape non-représentée), puis séparée par décantation (DECA), ce qui fournit d'une part une fraction
35 azéotropique solvant/eau (A) qui peut être réutilisée dans l'étape de dissolution, et d'autre part une fraction majoritaire en eau ("W(+S)"), qui peut par exemple

- 10 -

être réutilisée dans l'étape de précipitation, sous forme de vapeur (VAP) après une étape de chauffage (H), ainsi qu'éventuellement directement sous forme liquide.

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé de recyclage d'un article à base d'au moins un polymère du chlorure de vinyle ou du chlorure de vinylidène, selon lequel :

- 5 (a) l'article est déchiqueté en fragments d'une dimension moyenne de 1 cm à 50 cm au cas où il excéderait ces dimensions;
- (b) les fragments d'article sont mis en contact avec un mélange azéotropique ou quasi-azéotropique d'eau et d'un solvant capable de dissoudre le polymère, à une température d'au moins 120°C;
- 10 (c) on provoque la précipitation du polymère dissous dans le solvant par détente et par injection de vapeur d'eau dans la solution ainsi obtenue, ce qui provoque en outre l'entraînement de l'azéotrope solvant-eau et laisse ainsi subsister un mélange essentiellement constitué d'eau et de particules solides de polymère;
- 15 (d) on recueille les particules de polymère.

2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape de dissolution (b) est effectuée dans un récipient dans lequel est disposé un tambour rotatif perforé.

3 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le solvant est choisi parmi la méthyl-éthyl-cétone (MEK), la méthyl-isobutyl-cétone et le
20 tétrahydrofurane.

4 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape de dissolution (b) s'effectue sous une pression de 4 à 10 bars.

5 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel, lors de l'étape de dissolution (b), la quantité d'article n'excède pas 200 g par litre de
25 solvant.

6 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel, avant de provoquer la précipitation du polymère dissous, on élimine les éventuels constituants non-dissous, à une température suffisante pour éviter la précipitation du polymère.

- 12 -

7 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la précipitation (c) du polymère est réalisée par l'injection conjointe de vapeur d'eau et d'eau liquide.

- 5 8 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la fraction liquide solvant/eau recueillie à l'issue de l'étape de précipitation (c) est séparée par décantation :
- une première fraction de composition azéotrope ou quasi-azéotrope, que l'on réutilise dans l'étape de dissolution (b) ;
 - une seconde fraction majoritaire en eau, que l'on réutilise dans l'étape de
- 10 précipitation (c).

9 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'article est une feuille.

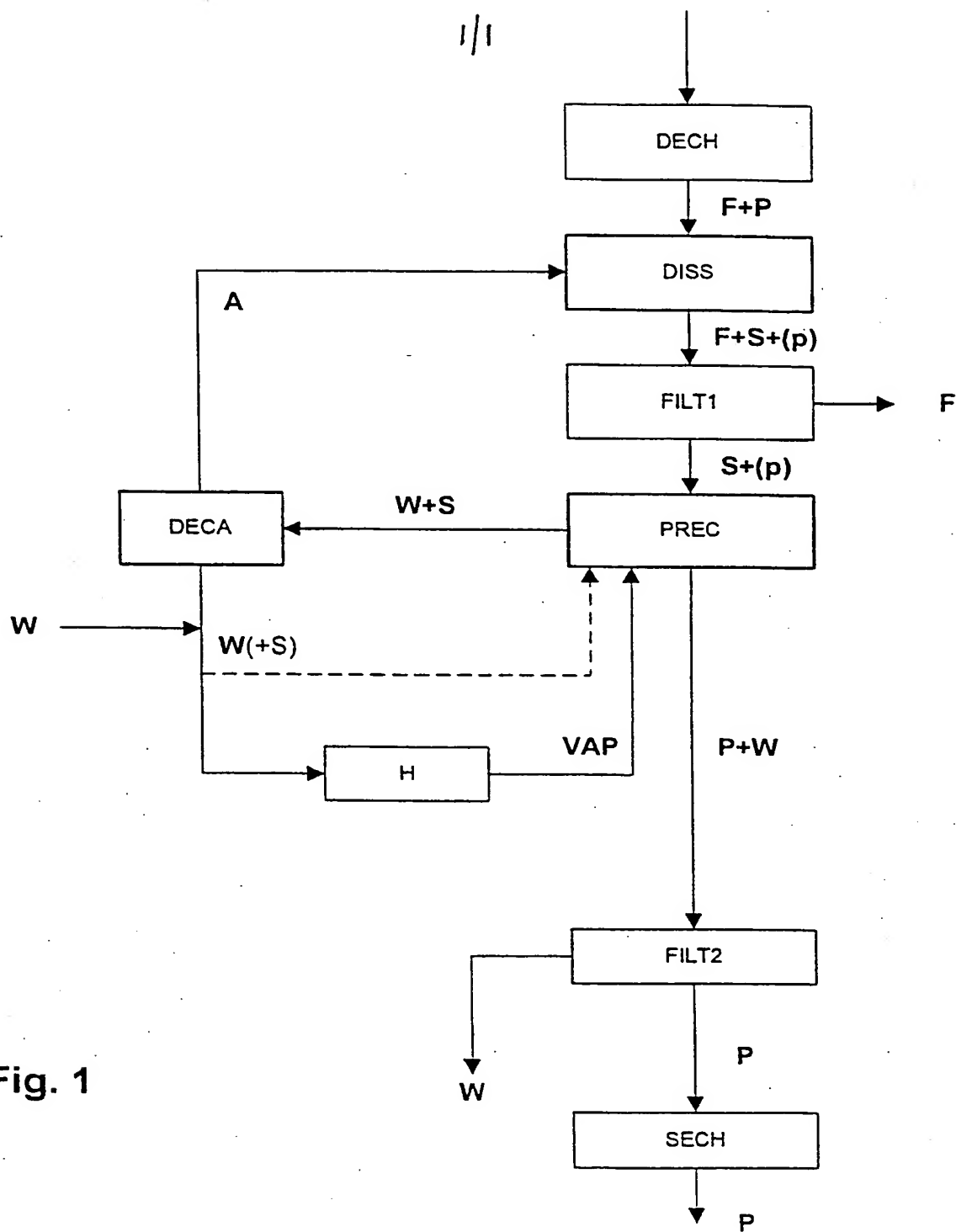


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J11/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CA 617 788 A (PERMANOID LTD) 4 April 1961 (1961-04-04) claims 1,2,4 column 1, line 66 -column 2, line 4 column 2, line 5 - line 7 examples 1-4	1,3,6
A	US 3 475 218 A (TORRENZANO ARCHIE P ET AL) 28 October 1969 (1969-10-28) claim 4 example 4	1,3
P,X	EP 0 945 481 A (SOLVAY) 29 September 1999 (1999-09-29) claims 1-10 page 3, line 47 -page 4, line 14	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 January 2001

Date of mailing of the international search report

24/01/2001

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hallemeesch, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09150

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CA 617788	A	NONE	
US 3475218	A	28-10-1969	NONE
EP 0945481	A	29-09-1999	FR 2776663 A 01-10-1999
			FR 2776664 A 01-10-1999
			AU 2139599 A 07-10-1999
			BR 9901033 A 02-05-2000
			JP 11310660 A 09-11-1999
			PL 332153 A 27-09-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den .e internationale No
PCT/EP 00/09150

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08J11/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CA 617 788 A (PERMANOID LTD) 4 avril 1961 (1961-04-04) revendications 1,2,4 colonne 1, ligne 66 -colonne 2, ligne 4 colonne 2, ligne 5 - ligne 7 exemples 1-4	1,3,6
A	US 3 475 218 A (TORRENZANO ARCHIE P ET AL) 28 octobre 1969 (1969-10-28) revendication 4 exemple 4	1,3
P,X	EP 0 945 481 A (SOLVAY) 29 septembre 1999 (1999-09-29) revendications 1-10 page 3, ligne 47 -page 4, ligne 14	1-9

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 janvier 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/01/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hallemeesch, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der. Je Internationale No

PCT/EP 00/09150

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CA 617788 A		AUCUN	
US 3475218 A	28-10-1969	AUCUN	
EP 0945481 A	29-09-1999	FR 2776663 A	01-10-1999
		FR 2776664 A	01-10-1999
		AU 2139599 A	07-10-1999
		BR 9901033 A	02-05-2000
		JP 11310660 A	09-11-1999
		PL 332153 A	27-09-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Process for recycling articles based on vinyl polymers

The present invention relates to a process for the recycling of articles based on vinyl polymers, such as vinyl chloride and vinylidene chloride polymers.

5 These polymers are widely used in the manufacture of varied flexible or rigid articles, such as, for example, tarpaulins, coated fabrics and other components for the interior trim of vehicles, pipes, window frames or electrical cables possessing polymeric insulation.

10 Intensive grinding of these articles would generally result in a mixture of fine particles with a heterogeneous composition, the purification and the reuse of which would be difficult. In addition, in the case of articles reinforced with fibres (for example polyester fibres), the fibres often form a kind of wadding which greatly complicates the reuse of the ground materials.

15 Various processes based on dissolution by means of organic solvents have already been provided; however, they often present problems of safety and of pollution. In addition, they do not always make it possible to collect plastics with a sufficient purity to make possible an economically advantageous reuse thereof. Another disadvantage of these methods is that they generally result in an extraction of the additives (e.g. plasticizers) present in the vinyl polymers, which
20 goes against a direct reuse of the latter. Finally, these known processes result in very fine polymer particles (of the order of a micron) being obtained, which particles are difficult to filter and to reprocess.

25 Consequently, the present invention is targeted at providing a recycling process which is simple, economic, safe and not very polluting and which makes it possible to collect plastics with a high purity and advantageous morphology while substantially preventing the possible additives being extracted therefrom.

More specifically, the present invention relates to a process for recycling an article based on at least one vinyl chloride or vinylidene chloride polymer, according to which:

- 30 (a) the article is cut up into fragments with a mean size of 1 cm to 50 cm in the case where it would exceed these sizes;
- (b) the article fragments are brought into contact with an azeotropic or quasiazeotropic mixture of water and of a solvent capable of dissolving the polymer, at a temperature of at least 120°C;

- (c) the polymer dissolved in the solvent is precipitated by a reduction in pressure and by injection of steam into the solution thus obtained, which additionally results in the entrainment of the solvent-water azeotrope and thus leaves a mixture remaining which is essentially composed of water and of solid polymer particles;
- (d) the polymer particles are collected.

The articles in question can be of any nature, provided that they are essentially composed of one or more vinyl chloride or vinylidene chloride polymers ("VC polymers"). The term "VC polymer" is understood to denote any homo- or copolymer comprising at least 50% by weight of vinyl chloride and/or of vinylidene chloride. Use is generally made of poly(vinyl chloride) (PVC) or poly(vinylidene chloride) (PVDC), that is to say a homopolymer. In addition to one or more VC polymers, the articles can also comprise one or more conventional additives, such as, for example, plasticizers, stabilizers, antioxidants, flame-retardant agents, pigments, fillers, including reinforcing fibres, for example glass fibres or fibres of an appropriate plastic, such as a polyester.

The articles can be provided in any form, for example in the form of flexible or rigid pipes, containers, sheets for covering floors, tarpaulins, window frames, insulating sheaths for electrical cables. They may have been manufactured by any known technique: extrusion, coating, injection moulding.

The articles do not necessarily have to be provided in the form of objects exhibiting a well defined shape; the process also applies to articles in the liquid or pasty state, in particular to sludges collected during the cleaning of plants used for the manufacture of articles from vinyl plastisols. In addition to one or more vinyl chloride polymers, these articles in the liquid or pasty state can also comprise one or more solvents, for example white spirit.

The possible reinforcing fibres can be of any nature, natural or synthetic; use may in particular be made of glass fibres, cellulose fibres or plastic fibres. They are often plastic fibres and in particular polyester fibres. Poly(ethylene terephthalate) (PET) gives good results, in particular in the reinforcing of sheets used as tarpaulins. The diameter of the fibres is usually of the order of 10 to 100 μm . In the reinforced sheets, they are often long fibres, the length of which can reach several metres. However, they can also be shorter fibres, from a few millimetres to a few centimetres in length, optionally forming a woven fabric, a

nonwoven fabric or a felt. By way of illustration, the fibres can represent from 1 to 40% of the weight of a reinforced sheet.

5 The first stage (a) of the process according to the invention consists, if necessary, in cutting up the articles so as to reduce them to fragments with a reduced size which are easy to handle. The mean size of these fragments is preferably at least 2 cm. Furthermore, it is advantageously at most 30 cm. This operation in which the articles are cut up can be carried out by means of any appropriate device, for example by means of grinders with rotating blades or with shears. It is clear that, if the article is already provided in the form of
10 fragments with appropriate sizes, the stage in which the article is cut up is superfluous. In some cases, it may be of use to subject the article fragments thus obtained to an intermediate separation stage which makes it possible to remove by conventional techniques, such as flotation or electrostatic separation, possible constituents other than vinyl chloride or vinylidene chloride polymers.

15 The article fragments thus obtained are subsequently subjected to the action of a solvent exhibiting several specific characteristics. This operation can be carried out in any appropriate device, taking into account in particular the safety and environmental requirements, for example in a closed reactor exhibiting sufficient chemical resistance. The reaction mixture is preferably stirred.
20 For the purpose of preventing the possible fibres from attaching to the stirring means and from disrupting their operation, an advantageous alternative form consists in carrying out the dissolution in a container in which is positioned a perforated rotary drum rotating at a moderate speed (preferably at less than 100 rev/min). The axis of the drum is preferably approximately horizontal. In the
25 case where the article is reinforced with fibres, an additional advantage of such a device is that, after having extracted most of the solvent from this container, it is possible to rotate the drum at high speed, so as to "spin dry" the fibres which it comprises. The container(s) in which the dissolution and the precipitation are carried out will be described as reactor(s) below.

30 The solvent used is a substance - or a mixture of substances - capable of dissolving the vinyl chloride or vinylidene chloride polymer or polymers which the treated article comprises. However, in the case where the article is reinforced with fibres, the solvent must not bring about the dissolution of the reinforcing fibres. Surprisingly, it has been found that it is not essential to restrict the content
35 of water in the solvent to very low values, provided that a sufficient dissolution temperature is used. It is therefore unnecessary to subject the articles to be

treated to intensive drying or to provide stages targeted at greatly reducing the content of water in the solvent. For example, if methyl ethyl ketone (MEK) is used as solvent, a temperature of 105° corresponds to an MEK-water azeotrope comprising 15% of water, which constitutes a high content. The disappearance of these constraints is extremely advantageous industrially and economically, given that the drying of the articles can consume considerable energy and that the separation of the water present in the solvent (e.g. in methyl ethyl ketone (MEK)) is a complex operation which requires at least one additional reactor, indeed even a distillation column.

It is necessary, in the context of the process according to the invention, for the solvent used to be miscible with water and to form an azeotrope with water. The solvent is advantageously chosen from methyl ethyl ketone (MEK), methyl isobutyl ketone and tetrahydrofuran. It is preferable to use MEK, which forms an azeotrope with water comprising (at atmospheric pressure) 11% of water and 89% of MEK (by weight).

The fact that an azeotropic or quasiazeotropic mixture of water and of solvent is used for the dissolution constitutes, as will be seen below, a considerable simplification, in so far as such a mixture can easily be recovered at the end of the process (for example by a simple separation by settling) and can thus be directly reused. The expression "azeotropic or quasiazeotropic mixture" is understood to indicate that the composition of the mixture is not necessarily precisely equal to the composition of the azeotrope but that a slight deviation (e.g. of less than 5%) is acceptable, so as to take into account, in particular, the variations in the azeotropic composition as a function of the pressure. This is because, as will be set out below, the final stages of the process are carried out at a pressure lower than that prevailing during the dissolution; this implies that the content of water in the water-solvent (azeotropic) mixture collected at the end of the process is somewhat lower than the content of water in the water-solvent azeotrope at the dissolution pressure.

The dissolution (stage b) is carried out under a pressure determined by the temperature. This pressure is generally at least 4 bar. The pressure advantageously does not exceed 10 bar.

In addition, it is advantageous to operate under an inert atmosphere, for example under nitrogen, in order to avoid any risk of explosion and of decomposition of the solvent.

The amount of solvent to be used must be chosen so as to prevent the increase in viscosity brought about by the dissolution of the polymer from disrupting the satisfactory progression of the process (filtration, and the like). It is preferable, during the dissolution stage (b), for the amount of article not to exceed 200 g per litre of solvent and in particular 100 g/l.

From the viewpoint of a reuse of the VC polymer thus collected, an advantageous alternative form of the process according to the invention consists in incorporating in the solvent, before or during the stage of dissolution of the polymer, one or more additives (stabilizers, plasticizers, and the like), the natures and the amounts of which are suited to the properties which it is desired to confer on the recycled polymer. It is desirable, in this case, for the additive or additives thus incorporated to be soluble in the solvent used. However, possible insoluble additives can be finely dispersed in the solvent.

On conclusion of the dissolution stage (b), there is available a mixture comprising, on the one hand, a liquid phase composed of the solvent in which the polymer is dissolved and, on the other hand, the possible undissolved constituents, for example reinforcing fibres. The separation of such constituents can be carried out, for example, by filtration using a cloth or screen, the openings of which exhibit sizes of the order of 0.1 to 10 mm. This separation must be carried out at a temperature which is sufficiently high to prevent any premature precipitation of the polymer; to this end, the temperature of the mixture is advantageously maintained at at least 75°C during this separation.

In the cases where the article is reinforced with fibres, it is found that the fibres thus recovered are high in purity. In order to increase this purity, the fibres can optionally be subjected to a subsequent stage of centrifuging and/or of washing, for example using the same solvent, for the purpose of removing possible residual traces of polymer. The solvent which would have been used for this washing operation can advantageously be mixed with the fresh solvent used in the dissolution stage; the fact that it comprises traces of dissolved polymer is not detrimental to the effectiveness of the dissolution. The fibres can be reused directly in the manufacture of plastic-based reinforced articles.

In addition to possible fibres, this optional separation stage also makes it possible to collect possible "accessories", such as metal eyelets, labels, and the like, incorporated in the article and which would not have been removed therefrom before it was subjected to the process according to the invention. Likewise, possible pieces of metal conductors which would have remained in

electrical cable sheaths can also be removed. If necessary, the solvent comprising the dissolved polymer can be filtered more finely for the purpose of removing therefrom possible dusts or other insoluble particles, for example by using a cloth or screen, the openings of which exhibit sizes of less than 200 μm , preferably less than 20 μm . As indicated above, this separation must also be carried out at a temperature which is sufficiently high to prevent any premature precipitation of the polymer.

Consequently, the present invention relates in particular to a process as described above in which, before precipitating the dissolved polymer, the possible undissolved constituents are removed at a temperature sufficient to prevent the precipitation of the polymer.

After having optionally separated the solid constituents, the dissolved polymer is precipitated (stage c) by reducing the pressure, which generally results in a decrease in the temperature. The reduction in pressure is carried out down to a pressure to which a temperature corresponds which is sufficiently low for the polymer to begin to precipitate, preferably down to atmospheric pressure. Furthermore, steam is injected, into the solvent comprising the dissolved polymer, in an amount sufficient to completely precipitate the dissolved polymer. A large excess of water (steam or liquid) with respect to the azeotropic composition is preferably added. For example, in the case of MEK, from 1 to 3 kg of water per kg of MEK are generally added. The reduction in pressure and the injection of steam precipitate the VC polymer in the form of solid particles (still substantially devoid of additives at this stage), the mean sizes of which are of the order of a micron.

Another effect of the injection of steam is to bring about the evaporation and the entrainment of the water-solvent azeotrope in the gaseous form out of the reactor comprising the solution. This azeotrope can subsequently be collected and condensed. The mixture which remains (which has not been evaporated) is essentially composed of water and of solid polymer particles. As long as the solution still comprises solvent, the temperature of the gas phase lying above the solution remains approximately equal to the boiling temperature of the azeotrope at the pressure used (by way of example, the evaporation temperature of the MEK-water azeotrope is approximately 73.5°C at atmospheric pressure).

Advantageously, the precipitation of the polymer (stage c) is carried out by the joint injection of steam and of liquid water, which accelerates the precipitation of the polymer. It is not injurious for this water optionally to comprise

a low concentration of solvent; this is advantageous in so far as, as set out below, a subsequent stage of the process specifically provides water with a slight charge of solvent, which can thus be reused without specific purification.

As soon as the concentration of solvent in the solution becomes
5 sufficiently low, the additives dissolved in the solution deposit on the polymer particles, which in a highly advantageous way promotes their agglomeration into grains (agglomerates) of the order of 500 μm , which will be very easy to filter, to handle and to reemploy subsequently (in contrast to particles of the order of a micron). Surprisingly, it has been found that these polymer grains (agglomerates)
10 exhibit a highly satisfactory morphology and in particular a particle size which exhibits very little dispersion.

When virtually all the solvent has been entrained, the temperature of the gas phase - just like that of the liquid phase - approaches the boiling temperature of water (at the pressure used during the precipitation), which constitutes an easy
15 means of detecting the virtually complete removal of the solvent.

Once the solution is substantially devoid of solvent, it is, however, advantageous to maintain a high temperature (for example by continuing the injection of steam) for at least a further 5 minutes and preferably for at least
20 10 minutes, which surprisingly has a highly favourable influence on the properties and the morphology of the polymer particles (agglomerates) (hardness, particle size, bulk density, porosity, and the like).

A very significant advantage of the removal of the solvent by means of steam is that most of the possible additives present in the treated polymer are not entrained with the solvent and are redeposited on the polymer particles.
25 Consequently, the polymer particles collected on conclusion of the process still comprise a significant fraction of the additives which were initially present in the polymer (at least those of these additives which are soluble in the solvent; this generally does not affect the possible fillers, for example). This situation is particularly advantageous given that these additives are often expensive and that,
30 in addition, the said particles can thus be reused directly in a process for the manufacture of articles based on this polymer. This reuse is facilitated by the fact that the particles thus recovered are pregelled, which simplifies the processing in comparison with the processing of a heterogeneous mixture of polymer granules and of additives added separately. Known processes for recycling by dissolution-precipitation do not exhibit this advantage, in view of the fact that they result in
35 the extraction of the majority of the additives from the polymer.

An additional advantage of the injection of steam is that it generally renders superfluous external heating of the reactor in which the process takes place. This advantage is very important industrially: this is because external heating (via the wall of the reactor) would result in polymer encrustations on the wall of the said reactor (caking), requiring it to be frequently cleaned. In contrast, in the process of the invention, the injection of steam allows the wall to be at a lower temperature, which greatly reduces the risks of caking.

Another advantage of the process of the invention is that the possible emulsifiers which were present in the treated polymer pass into solution in the water and that the polymer particles collected on conclusion of the recycling are consequently substantially devoid of emulsifiers, which facilitates the use thereof; in particular, deposits on the processing plants are avoided, as well as the formation of bubbles at the surface of the novel products thus obtained.

The polymer particles (agglomerates) can then be easily collected (stage d), for example by filtration of the water-particles mixture, and optionally dried before being stored or reused. The residual water is advantageously purified in order to remove the dissolved constituents therefrom, such as emulsifiers or others.

Given the cost of the solvent and the disadvantages which its discharge into the environment might exhibit, it is desirable to recycle the solvent/water liquid fraction (richer in water than the azeotrope) collected on conclusion of the precipitation stage. A significant advantage of the process of the invention is that it is possible to recycle the liquid fraction in a very simple way and to completely reuse it. This is because a simple separation by settling makes it possible to separate the liquid fraction collected into:

- on the one hand, an (upper) fraction with a (quasi)azeotropic composition, that is to say predominantly of solvent, comprising approximately 10% of water (the exact content of water depends on the temperature and on the pressure), which can be reused in the dissolution stage;
- on the other hand, a (lower) fraction predominantly of water (comprising, e.g., of the order of 80% of water), which can be reused in the form of liquid water and/or of steam (after reheating) in the precipitation stage (surprisingly and advantageously, the presence of a small proportion of solvent is not detrimental).

Despite these operations in which water is recycled, an additional contribution of water is generally necessary.

The process according to the invention can be carried out continuously or batchwise, the latter alternative form being preferred.

A major advantage of the said process is that it can operate in a closed loop, without polluting discharges being generated, given that both the solvent
5 and the possible agent for separating the solvent-water mixture can be recycled and reused in the process.

DESCRIPTION OF THE FIGURE

The appended figure diagrammatically illustrates in a non-limiting way, the progression of a specific alternative form of the process according to the
10 invention, applied to the recycling of waste electrical cables insulated by a plasticized PVC sheath.

The symbols used have the following meanings:

- P: solid polymer
- S: solvent
- 15 (p): dissolved polymer
- W: water
- A: solvent/water azeotrope
- F: possible insoluble constituents

STEAM: steam (which can comprise a small proportion of solvent).

20 The waste is first of all cut up (CUT) (stage a) and then the polymer which it comprises is dissolved (DISS) (stage b) under the effect of the solvent/water azeotropic mixture (A), in which may optionally have been dissolved certain additives which it is desired to incorporate in the polymer. The mixture thus obtained is then filtered (FILT1), which makes it possible to separate the
25 possible insoluble constituents (F) (metal residues, and the like) from a solution of the polymer in the solvent (S+(p)). The polymer is then precipitated (PREC) (stage c) by injecting steam (STEAM) and optionally liquid water ("W(+S)") (which can comprise a small proportion of solvent) into the solution, which also results in the removal of the solvent-water azeotrope by entrainment. The solid
30 polymer particles P (agglomerates) are separated by filtration (FILT2) (stage d) from the water W, which is advantageously purified before being discharged or reused, and then the particles are dried (DRY). The fraction W+S collected during the separation, which is richer in water than the azeotrope, is condensed (stage not shown) and then separated by settling (SETT), which provides on the
35 one hand, a solvent/water azeotropic fraction (A), which can be reused in the dissolution stage, and, on the other hand, a fraction predominantly of water

("W(+S)"), which can, for example, be reused in the precipitation stage, in the form of steam (STEAM) after a heating stage (H), as well as optionally directly in the liquid form

CLAIMS

1. - Process for recycling an article based on at least one vinyl chloride or vinylidene chloride polymer, according to which:

- 5 (a) the article is cut up into fragments with a mean size of 1 cm to 50 cm in the case where it would exceed these sizes;
- (b) the article fragments are brought into contact with an azeotropic or quasiazeotropic mixture of water and of a solvent capable of dissolving the polymer, at a temperature of at least 120°C;
- 10 (c) the polymer dissolved in the solvent is precipitated by a reduction in pressure and by injection of steam into the solution thus obtained, which additionally results in the entrainment of the solvent-water azeotrope and thus leaves a mixture remaining which is essentially composed of water and of solid polymer particles;
- (d) the polymer particles are collected.

15 2. - Process according to Claim 1, in which the dissolution stage (b) is carried out in a container in which is positioned a perforated rotary drum.

3. - Process according to either of the preceding claims, in which the solvent is chosen from methyl ethyl ketone (MEK), methyl isobutyl ketone and tetrahydrofuran.

20 4. - Process according to one of the preceding claims, in which the dissolution stage (b) is carried out under a pressure of 4 to 10 bar.

5. - Process according to one of the preceding claims, in which, during the dissolution stage (b), the amount of article does not exceed 200 g per litre of solvent.

25 6. - Process according to one of the preceding claims, in which, before precipitating the dissolved polymer, the possible undissolved constituents are removed at a temperature sufficient to prevent the precipitation of the polymer.

7. - Process according to one of the preceding claims, in which the precipitation (c) of the polymer is carried out by the joint injection of steam and of liquid water.

5 8. - Process according to one of the preceding claims, in which the solvent/water liquid fraction collected on conclusion of the precipitation stage (c) is separated by settling into:

- a first fraction with an azeotropic or quasiazeotropic composition, which is reused in the dissolution stage (b);
- 10 - a second fraction predominantly of water, which is reused in the precipitation stage (c).

9. - Process according to one of the preceding claims, in which the article is a sheet.

ABSTRACT

Process for recycling articles based on vinyl polymers

Process for recycling an article based on at least one vinyl chloride or vinylidene chloride polymer, according to which:

- (a) the article is cut up into fragments with a mean size of 1 cm to 50 cm in the case where it would exceed these sizes;
- (b) the article fragments are brought into contact with an azeotropic or quasiazeotropic mixture of water and of a solvent capable of dissolving the polymer, at a temperature of at least 120°C;
- (c) the polymer dissolved in the solvent is precipitated by a reduction in pressure and by injection of steam into the solution thus obtained, which additionally results in the entrainment of the solvent-water azeotrope and thus leaves a mixture remaining which is essentially composed of water and of solid polymer particles;
- (d) the polymer particles are collected.

Figure 1.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)